

JP 50-117771

AN 1976:121805 CAPLUS  
 DN 84:121805  
 ED Entered STN: 12 May 1984  
 TI Oxazolidones  
 IN Karasawa, Yoshiharu; Narahara, Toshikazu  
 PA Hitachi, Ltd., Japan  
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 6 pp.  
 CODEN: JKXXAF  
 DT Patent  
 LA Japanese  
 IC C07D; B01J  
 CC 28-6 (Heterocyclic Compounds (More Than One Hetero Atom))  
 Section cross-reference(s): 35

## FAN. CNT 1

|      | PATENT NO.    | KIND | DATE     | APPLICATION NO. | DATE     |
|------|---------------|------|----------|-----------------|----------|
| PI   | JP 50117771   | A2   | 19750916 | JP 1974-25228   | 19740306 |
|      | JP 52034624   | B4   | 19770905 |                 |          |
| PRAI | JP 1974-25228 |      | 19740306 |                 |          |

GI For diagram(s), see printed CA Issue.

AB In the prepn. of oxazolidone or polyoxazolidones from epoxy compds. and org. isocyanates, cycloamidines I (R1 = H, C1-8 alkyl; R2 = C1-8 alkyl, n = 2-6) or II (X1, X2 = alkylene, m = 2-11) or their salts were used as catalysts. Thus, phenyl glycidyl ether, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (III), o-Cl2C6H4, and PhNCO was heated to give 93% 3-phenyl-5-phenoxyethyl-2-oxazolidone. Bisphenol A diglycidyl ether, DMF, III, and 4,4'-diphenylmethane diisocyanate gave 96% polyoxazolidone. 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-ene and 1,2-dimethyl-1,4,5,6-tetrahydropyrimidine were also used in place of III.

ST oxazolidone; polyoxazolidone; cyclization catalyst epoxide isocyanate; diazabicycloundecene; diazabicyclononene; pyrimidine dimethyltetrahydro

IT Condensation reaction catalysts

(cyclo-, diazabicycloundecene, diazabicyclononene, and dimethyltetrahydropyrimidine, for glycidyl ethers and isocyanates, oxazolidones from)

IT 3001-72-7 (4271-96-9) 6674-22-2

RL: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent)

(catalysts for cyclocondensation reaction of glycidyl ethers with isocyanates)

IT 101-68-8 103-71-9

RL: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent)

(cyclization of, with glycidyl ether)

IT 122-60-1 1675-54-3

RL: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent)

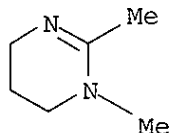
(cyclization of, with isocyanate)

IT 1226-26-2P 25750-60-1P

RL: SPN (Synthetic preparation); PREP (Preparation)

(prepn. of)

RN 4271-96-9 REGISTRY  
 CN Pyrimidine, 1,4,5,6-tetrahydro-1,2-dimethyl- (7CI, 8CI, 9CI) (CA INDEX NAME)  
 OTHER NAMES:  
 CN 1,2-Dimethyl-1,4,5,6-tetrahydropyrimidine  
 CN 1,4,5,6-Tetrahydro-1,2-dimethylpyrimidine  
 CN **2,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidine**  
 FS 3D CONCORD  
 MF C6 H12 N2  
 CI COM  
 LC STN Files: BEILSTEIN\*, BIOSIS, CA, CAOLD, CAPLUS, CASREACT, CHEMCATS, CHEMINFORMRX, CHEMLIST, CSCHEM, IFICDB, IFIPAT, IFIUDB, TOXCENTER, USPATFULL  
 (\*File contains numerically searchable property data)  
 Other Sources: EINECS\*\*, NDSL\*\*, TSCA\*\*  
 (\*\*Enter CHEMLIST File for up-to-date regulatory information)



\*\*PROPERTY DATA AVAILABLE IN THE 'PROP' FORMAT\*\*

45 REFERENCES IN FILE CA (1907 TO DATE)  
 1 REFERENCES TO NON-SPECIFIC DERIVATIVES IN FILE CA  
 45 REFERENCES IN FILE CAPLUS (1907 TO DATE)  
 1 REFERENCES IN FILE CAOLD (PRIOR TO 1967)



(2,000円)

特 許 願 54

昭和 49 年 3 月 6 日

特許庁長官 殿

発 明 の 名 称 オキサゾリドン類の製造方法

発 明 者

住 所 茨城県日立市幸町3丁目1番1号  
株式会社 日立製作所 日立研究所内  
氏 名 栗 沢 吉 治

(ほか 1 名)

特 許 出 願 人

住 所 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号  
名 称 (510) 株式会社 日立製作所  
代 表 者 吉 山 博 吉

代 理 人

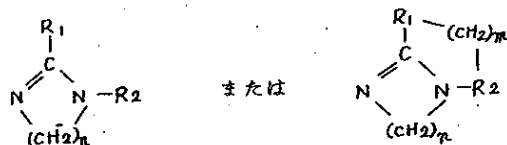
住 所 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号  
株式会社 日立製作所 内  
電話東京 270-2111 (大代表)  
氏 名 (6189) 弁 理 士 高 橋 明

### 明 細 書

発明の名称 オキサゾリドン類の製造方法

特許請求の範囲

エポキシ化合物と有機イソシアネートとを反応させてオキサゾリドンまたはポリオキサゾリドンを製造する際に、触媒として一般式、



(上式においてR<sub>1</sub>はHまたは炭素数が1~8のアルキル基、R<sub>2</sub>は炭素数が1~8のアルキル基、nは2~6の整数、mは2~11の整数をそれぞれ表わし、環状部分の水素原子は低級アルキル基で置換されていてもよい)で示される。少なくとも一種のシクロアミン類またはその塩を用いることを特徴とするオキサゾリドン類の製造方法。

発明の詳細な説明

本発明はオキサゾリドン類の製造方法に係り、特に新規なアミン触媒を用いてエポキシ化合物と

①9 日本国特許庁

## 公開特許公報

①特開昭 50-117771

④3公開日 昭50.(1975) 9.16

②1特願昭 49-25228

②2出願日 昭49.(1974) 2. 6

審査請求 有 (全6頁)

庁内整理番号

6762 44  
6418 4A

⑤2日本分類

16 E34/  
13844

⑤1 Int.Cl<sup>2</sup>

C07D263/20 H  
B01J 31/02

有機イソシアネート化合物からオキサゾリドンまたはポリオキサゾリドンを製造する方法に関する。

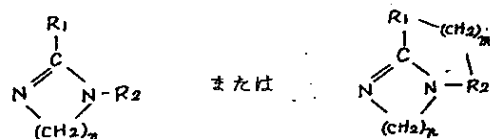
従来、エポキシ化合物と有機イソシアネートからオキサゾリドンまたはポリオキサゾリドンを合成する触媒としては、塩化リチウム、ヨウ化カリウム等の無機塩類、トリエチルアミン、ピリジン、N-メチルモルホリンのような第3級アミン、テトラエチルアンモニウムブロマイド、テトラエチルアンモニウムアイオダイド、テトラメチルアンモニウムクロライドのような第4級アミン、またはナトリウムメトキサイド、リチウムブトキサイドのようなアルコキサイドが知られている。

しかしながらこれらの触媒は、例えば無機塩類または第4級アンモニウム塩の場合は溶解度が小さく、また第3級アミンの場合は製品の収率が悪く、またアルコキサイドの場合は空気中の水分と反応するために貯蔵安定性が悪いなど、種々の欠点がある。

本発明の目的は、これらの欠点のない新規な触媒を用いてエポキシ化合物と有機イソシアネート

からオキサゾリドンまたはポリオキサゾリドンを工業的に製造することにある。

本発明は、エポキシ化合物と有機イソシアネートとを反応させてオキサゾリドンまたはポリオキサゾリドンを製造するに際し、触媒として一般式



(上式において  $R_1$  は H または炭素数が 1~8 (好ましくは 1~4) のアルキル基、 $R_2$  は炭素数が 1~8 のアルキル基、 $n$  は 2~6 (好ましくは 2~4)、 $m$  は 2~11 (好ましくは 3~6) の整数をそれぞれ表わし、環状部分の水素原子は低級アルキル基で置換されていてもよい) で示される少くとも一種のシクロアミジン類またはその塩を用いることを特徴とするものである。

本発明において触媒として用いるシクロアミジン類としては、

たとえば、

3-メチル-1,4-ジアザビシクロ(3.3.0)オクテン-4  
1,5-ジアザビシクロ(4.3.0)ノネン-5  
1,8-ジアザビシクロ(7.3.0)ドデセン-8  
1,5-ジアザビシクロ(4.4.0)デセン-5  
1,8-ジアザビシクロ(7.4.0)トリデセン-8  
1,8-ジアザビシクロ(5.3.0)デセン-7  
1,8-ジアザビシクロ(5.4.0)ウンデセン-7  
9-メチル-1,8-ジアザビシクロ(5.4.0)ウンデセン-7  
1,8-ジアザビシクロ(7.5.0)テトラデセン-8  
1,10-ジアザビシクロ(7.4.0)トリデセン-9

1-メチルイミダゾリン

1,2-ジメチルイミダゾリン

1-メチル-2-エチルイミダゾリン

1-メチル-2-オクチルイミダゾリン

1-メチル-1,4,5,6-テトラヒドロピリミジン

1,2-ジメチル-1,4,5,6-テトラヒドロピリミジン

1-メチル-2-エチル-1,4,5,6-テトラヒドロピリミジン

1-メチル-2-ブチル-1,4,5,6-テトラヒドロピリミジン

1-エチル-2-オクチル-1,4,5,6-テトラヒドロピリミジン

1,2,4-トリメチル-1,4,5,6-テトラヒドロピリミジン

1,5-ジアザビシクロ(4.2.0)オクテン-5

1,4-ジアザビシクロ(3.3.0)オクテン

1,14-ジアザビシクロ(11.4.0)ヘプタデセン-13

をあげることができる。

また上記シクロアミジン類の塩とは上記シクロアミジン類と酸(フェノール類、脂肪酸など)との反応生成物をいい、フェノール類としては、たとえばフェノール、クレゾール類、キシレノール類、ナフトール類、トリメチルフェノール類、テトラメチルフェノール類、ペンタメチルフェノール類、エチルフェノール類、*n*-または *iso*-プロピルフェノール類、シクロヘキシルフェノール類、*n*-または *iso*-アミルフェノール類、*iso*-オクチルフェノール類、*iso*-ノニルフェノール類、*iso*-ドデシルフェノール類、*iso*-またはポリ置換フェノール類(たとえばチモール、カルバクロール、*iso*-アルキルフェノール)、メトキシフェノール類(たとえばオイゲノール、グアヤコール)などの一価フェノール類; カテコール類、レゾルシン類、ヒドロキノン類、ビスフェノール類などの二価フェノール

類；またビロガロール、フロログルシンなどの多価フェノール類があげられる。脂肪酸としてはたとえば、ぎ酸、酢酸、プロピオン酸、らく酸、吉草酸、カブロン酸、エナント酸、カプリル酸、ベラルゴン酸、カプリン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸などの連鎖飽和脂肪酸；アクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ウンデシレン酸、オレイ酸、エライジン酸、セトレイン酸、エルカ酸、ブラシジン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、プロピオール酸、ステアロール酸などの不飽和脂肪酸；2-エチルヘキサン酸などのイソアルキル脂肪酸；乳酸、グリコール酸、リシノール酸、オキシステアリン酸などのオキシ脂肪酸；その他酸としては、たとえば安息香酸、サリチル酸、エノール酸（たとえば、バルビター酸）、炭酸、リン酸などの弱酸があげられる。

これらの塩を製造するには、前記シクロアミジン類と上記の酸からそれぞれ所望のものを選んで

反応させればよい。この場合、両者の反応割合は当量であるが、アミン成分が過剰に存在する塩でも、また酸成分が過剰に存在する塩でも使用することができる。なお、塩は特別の触媒の助けなしに容易に形成される。

本発明におけるこれらの触媒の添加量は、有機イソシアネートとエポキシ化合物との混合物に対して0.01~1.0重量%が望ましく、特に0.5~5%が好ましい。

本発明に用いる有機イソシアネートとしては、フェニルイソシアネート、トリルイソシアネート、テトラメチレンイソシアネート、パラクロルフエニルイソシアネート、3,4-ジクロロフェニルイソシアネート、メチルイソシアネート、エチルイソシアネート、オクタデシルイソシアネート、ベンジルイソシアネート等の単官能のイソシアネート、また多官能の有機イソシアネート化合物としては、メタンジイソシアネート、ブタン-1,1-ジイソシアネート、エタン-1,2-ジイソシアネート、ブタン-1,2-ジイソシアネート

トランスビニレンジイソシアネート、プロパン-1,3-ジイソシアネート、ブタン-1,4-ジイソシアネート、2-ブテン-1,4-ジイソシアネート、2-メチルブタン-1,4-ジイソシアネート、ペンタン-1,5-ジイソシアネート、2,2-ジメチルペンタン-1,5-ジイソシアネート、ヘキサン-1,6-ジイソシアネート、ヘプタン-1,7-ジイソシアネート、オクタン-1,8-ジイソシアネート、ノナン-1,9-ジイソシアネート、デカン-1,10-ジイソシアネート、ジメチルシランジイソシアネート、ジフェニルシランジイソシアネート、 $\alpha, \omega$ -1,3-ジメチルベンゼンジイソシアネート、 $\alpha, \omega$ -1,4-ジメチルベンゼンジイソシアネート、 $\alpha, \omega$ -1,3-ジメチルシクロヘキサンジイソシアネート、 $\alpha, \omega$ -1,4-ジメチルシクロヘキサンジイソシアネート、 $\alpha, \omega$ -1,4-ジメチルベンゼンジイソシアネート、 $\alpha, \omega$ -1,4-ジメチルナフタリンジイソシアネート、 $\alpha, \omega$ -1,5-ジメチルナフタリンジイソシアネート

シクロヘキサ-1,3-ジイソシアネート、シクロヘキサ-1,4-ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、1,3-フェニレンジイソシアネート、1,4-フェニレンジイソシアネート、1-メチルベンゼン-2,4-ジイソシアネート、1-メチルベンゼン-2,5-ジイソシアネート、1-メチルベンゼン-2,6-ジイソシアネート、1-メチルベンゼン-3,5-ジイソシアネート、ジフェニルエーテル-4,4'-ジイソシアネート、ジフェニルエーテル-2,4'-ジイソシアネート、ナフタリン-1,4-ジイソシアネート、ナフタリン-1,5-ジイソシアネート、ビフェニル-4,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジメチルビフェニル-4,4'-ジイソシアネート、2,3-ジメトキシジフェニル-4,4'-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジメトキシジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、4,4'-ジメトキシジフェニルメタン-3,3'-ジイソシアネート、ジフェニル

ルサルファイド-4, 4'-ジイソシアネート、ジフエニルスルホン-4, 4'-ジイソシアネートなどの2官能の有機イソシアネートまたはこれらの有機イソシアネートの2量体もしくは3量体があげられる。

本発明に用いるエポキシ化合物としては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、フェニルグリシジルエーテル等の単官能のエポキシ化合物、多官能のエポキシ化合物としては、例えばビスフェノールAのグリシジルエーテル、ブタジエンエポキシド、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-(3, 4-エポキシ)シクロヘキサノカルボキシレート、ビニルシクロヘキサセジオキサイド、4, 4'-ジ(1, 2-エポキシエチル)ジフエニルエーテル、4, 4'-(1, 2-エポキシエチル)ビスフェニル、2, 2-ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシル)プロパン、レゾルシンのジグリシジルエーテル、フロログルシンのジグリシジルエーテル、メチルフロログルシンのジグリシジルエーテル、ビス(2, 3-エポキシシク

ロベンチル)エーテル、2-(3, 4-エポキシ)シクロヘキサノ-5, 5-スビロ(3, 4-エポキシ)-シクロヘキサノ-m-ジオキサン、ビス-(3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシル)アジペート、N, N'-m-フェニレンビス(4, 5-エポキシ-1, 2-シクロヘキサノジカルボキシイミド)などの2官能のエポキシ化合物等があげられる。

本発明方法を詳細に述べれば、まず前記エポキシ化合物単独または該エポキシ化合物と前記有機イソシアネートとの化合物またはこれらに後述する不活性溶媒を加えたものに、触媒として前記シクロアミン類を添加する。所定の温度に加熱した後、該混合物に前記有機イソシアネートを単独または不活性溶媒に溶かして添加反応させる。上記反応において反応物質の混合順序を変えたり、反応物質または溶媒との混合物を予熱してもよいことは勿論である。

本発明においてエポキシ化合物と有機イソシアネートの当量比は原則として1:1であるが、必

要に応じていずれか一方を過剰にしてもよい。例えばポリオキサゾリドンを製造する場合、2官能のエポキシ化合物または2官能の有機イソシアネートを過剰にしておけばその過剰な成分が末端に存するポリオキサゾリドンを得ることができる。

本発明における反応は無溶媒でも進行するが、好ましくは前記反応物質に対して不活性の溶媒を併用するのがよい。それらの溶媒の例としては、トルエン、キシレン、ベンゼン、シクロヘキサノヘキサン、ジエチルエーテル、イソプロピルエーテル、ジオキサン、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、塩化メチレン、クロロホルム、N-メチルピロリドン、シクロヘキサノン、オルトジクロロベンゼン、デカリン、メンチレン等およびこれらの混合物があげられる。これらの溶媒の量は生成物が溶媒に対して20~80%、好ましくは50~70%になる量がよい。

本発明における反応を隠かに進行させるためには、有機イソシアネートの添加は滴下して行うのがよい。特にこれは、ポリオキサゾリドンを合成

するときにその分子量を上げるために必要なことである。また反応は乾燥した雰囲気ならば空で行つてもよいが、好ましくは窒素雰囲気で行うのがよい。

反応温度としては、120~300℃の範囲が適当であり、好ましくは140~180℃がよい。120℃より低温になるとオキサゾリドンよりイソシアネートの3量体であるイソシアヌレートが生成し、また300℃を超える高温になると複雑な副反応が起きる。

反応温度については、一般に溶媒の沸点が140℃以上ならば、その溶媒をリフラックスさせることにより反応温度を一定に保つことができる。また溶媒の沸点が低いもの、例えばベンゼンを用いるときは加圧して反応温度まで上げなければならないが、高沸点の溶媒を用いるときは常圧下でも充分反応を行うことができる。

反応時間は、通常は有機イソシアネートを滴下する時間を含めて1~5時間でよく、好ましくは2~3時間でよい。このうち滴下する時間は1.5

～60分間程度である。

反応終了後、粗製液を室温まで冷却し、以下常法に従い沈澱、濾過、精製を行う。

本発明は、触媒として新規なシクロアミジン類を用いることにより、エポキシ化合物と有機イソシアネートから比較的短時間に、目的とするオキサゾリドンまたはポリオキサゾリドンを好収率で製造することができる。

本発明によつて得られたオキサゾリドン類は、各種処理ワニス、特に下種エナメル線、ハイボン線、その他オキサゾリドンのプレポリマー用として極めて有用である。

以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明する。

#### 実施例 1

温度計、環流冷却器、滴下ロート、窒素導入管を備えたセハラブルフラスコに、15.0g (0.1モル) のフェニルグリシジルエーテルと0.5g の1, 8-ジアザビシクロ(5.4.0)ウンデセン-7と30mlのオルトジクロルベンゼンを加え

160℃に加熱する。所定の温度に達した後、11.

9 (0.1モル) のフェニルイソシアネートを10mlのオルトジクロルベンゼンに溶解したものを30分間かけて滴下する。滴下後温度を160℃に300分間保持する。反応が終了したら、室温まで冷却して200mlのメタノールを加え反応生成物を沈澱させ吸引濾過する。次いでこれをアセトンより再結晶させて製品とする。得られた製品の収率は93%、沸点140.5℃(文献値140.0℃)、また製品の赤外吸収スペクトルは1740 $\text{cm}^{-1}$ にオキサゾリドン環の $\text{C}=\text{O}$ の吸収を示し、3-フェニル-5-フェノキシメチル-2-オキサゾリドンと同定された。

#### 実施例 2～5

触媒の種類を代える以外は実施例と同じ条件で反応させ、第1表に示すような結果を得た。

第 1 表

| 実施例 | 有機イソシアネート   | エポキシ化合物       | 触媒                    | 溶媒          | 収率(%) |
|-----|-------------|---------------|-----------------------|-------------|-------|
| 2   | フェニルイソシアネート | フェニルグリシジルエーテル | DBN <sup>1)</sup>     | オルトジクロルベンゼン | 93    |
| 3   | 同上          | 同上            | THP <sup>2)</sup>     | 同上          | 85    |
| 4   | 同上          | 同上            | DBU <sup>3)</sup> 酢酸塩 | 同上          | 92    |
| 5   | 同上          | 同上            | DBU フェノール塩            | 同上          | 90    |

註 1) DBN: 1, 5-ジアザビシクロ(4.3.0)ノネン-5  
2) THP: 1, 2-ジメチル-1, 4, 5-テトラヒドロヘイドロビシジン  
3) DBU: 1, 8-ジアザビシクロ(5.4.0)ウンデセン-7

#### 対照例 1

触媒としてトリエチルアミンを用いる以外は実施例1と同様な条件で反応を行つたところ、収率は10%であつた。

#### 実施例 6

実施例1と同条件で、フェニルイソシアネートの代りにトリフェニルイソシアネート(フェニルイソシアネートの3量体)を使用した。収率は90%で3-フェニル-5-フェノキシメチルオキサゾリドンが得られた。

#### 実施例 7

ビスフェノールAのグリシジルエーテル(ダウケミカル社製、DER332)を30mlのジメチルホルムアミドと0.5gの1, 8-(ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7)を加え、加熱する。溶媒がリフラックスしたら50mlのジメチルホルムアミドに溶かした4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを45分間かけて滴下する。滴下後1.5時間リフラックスを続けて更に反応させる。反応終了後、反応生成物に1000mlのメ

タノールを加え、吸引濾過する。精製したポリオキサゾリドン<sup>1</sup>は淡黄色の粉末で収率は96%であつた。このポリオキサゾリドンの赤外吸収スペクトルをとると、910  $\text{cm}^{-1}$ のエポキシ基の吸収と2275  $\text{cm}^{-1}$ のイソシアネート基の吸収は消失して、新に1750  $\text{cm}^{-1}$ にポリオキサゾリドンのカルボニル基に基づく吸収が出現した。

代理人 弁理士 高橋明夫

添附書類の目録

- (1) 明 細 書 1通
- (2) 要 約 1通
- (3) 表 紙 1通
- (4) 特 許 願 本 1通
- (5) 出 願 書 1通

前記以外の発明者、特許出願人または代理人

発 明 者

住 所 茨城県日立市幸町3丁目1番1号  
株式会社 日立製作所 日立研究所内  
氏 名 ナラベフ トシキミ  
奈良原 俊 和